



УДК 546.05

ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАТИВНОГО И КРЕМНИЙ-ЗАМЕЩЕННОГО ГИДРОКСИАПАТИТА ⁷⁾***М.А. Гарафутдинова, **Ю.Р. Колобов, **Е.А. Гребцова, **Е.Г. Колобова**

* «Сахалинский государственный университет»,

ул. Ленина, 290, Южно-Сахалинск, 693008, e-mail: lazebnayam@mail.ru

**НОИЦ «Наноструктурные материалы и нанотехнологии»,

ул. Королева, 2а, Белгород, 308015, Россия,

e-mail: kolobov@bsu.edu.ru, grebtsova@bsu.edu.ru, kolobova@bsu.edu.ru

Аннотация. Исследовано изменение электрокинетического потенциала коллоидных частиц наноразмерного гидроксиапатита и выдвинута гипотеза о строении двойного электрического слоя гидроксиапатита с его изменением вместе с изменением pH в процессе синтеза. Определена изоэлектрическая точка при pH=9,0. Показано, что введение SiO_4^{4-} групп в кристаллохимическую решетку гидроксиапатита приводит к снижению ζ -потенциала коллоидных частиц в водной суспензии вплоть до $\chi=1,5$.

Ключевые слова: электрокинетический потенциал, гидроксиапатит, кремнийзамещенный гидроксиапатит.

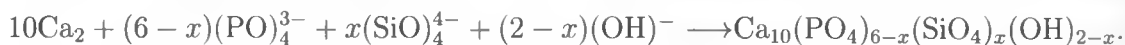
1. Введение. Электрические свойства материалов, применяемых в качестве субстратов для изготовления имплантатов, имеют такое же важное значение, как, например, их биологическая совместимость, механические характеристики, остеоиндуктивность, остеокондуктивность. Фосфаты кальция уже не один десяток лет занимают лидирующие позиции как исходные вещества в ортопедическом и стоматологическом протезировании. Гидроксиапатит (ГАП) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ является минеральным аналогом неорганической компоненты костной ткани, дентина зубной эмали, что обуславливает обоснованность использования данного вещества в медицинской имплантологии. Современное материаловедение стремится оптимизировать процесс биоинтеграции данного соединения в человеческом организме, максимально приблизив скорость его резорбции к индивидуальным особенностям роста костной ткани человека. Один из возможных приемов варьирования биологической активности, коррелирующей в небольшом приближении с его растворимостью *in vivo*, – допирование кристаллохимической структуры апатита различными ионами [1, 2]. Это приводит к изменению параметров кристаллической решетки, повышению дефектности и, в большинстве случаев, к увеличению скорости резорбции материала. Интересным фактом, мало освещенным в литературе, является поиск взаимозависимости между электрокинетическими характеристиками фосфатного материала и его биологической активности. В некоторых источниках упоминается, что поверхностный заряд имплантируемых материалов имеет

⁷⁾Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение 14.А18.21.2059 «Изучения влияния способа получения на микроструктуру и свойства конструкционных наноматериалов с использованием высокоразрешающих методов исследования».

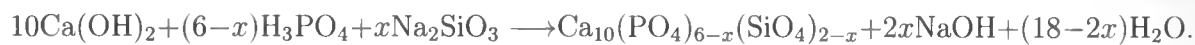


большое значение в процессах адгезионной активности клеток, а также их пролиферативной активности, но данные эти весьма противоречивы. Внедрение в структуру гидроксиапатита силикат-ионов, замещающих фосфатную группу, приводит к изменению ζ -потенциала частиц. В настоящем исследовании была поставлена задача определить изоэлектрическую точку (ИЭТ) в процессе синтеза наноразмерного гидроксиапатита, а также изучить изменение электрокинетических характеристик кремний-замещенного гидроксиапатита в водной суспензии в зависимости от степени замещения силикат-ионами.

2. Материалы и методика проведения эксперимента. Наноразмерный гидроксиапатит был получен по разработанной ранее методике на основе реакции нейтрализации между ортофосфорной кислотой и гидроксидом кальция [3]. Синтез кремний-замещенного гидроксиапатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{SiO}_4)_x(\text{OH})_{2-x}$ (Si-ГАП с $x \leq 2$) проводился на основе реакции [4]:



При использовании силиката натрия ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$ хч) как источника силикат-ионов химический процесс синтеза можно записать следующим образом:



Согласно методике синтеза кремний-замещенного гидроксиапатита, количества реагентов были определены по данным стехиометрических расчетов, исходя из предположения, что силикат-ион частично замещает фосфатную группу в кристаллической решетке ГАП в пределах до 4%, а соотношение $\text{Ca}/(\text{P}+\text{Si})=1.67$ остается постоянным. Компенсация избыточного отрицательного заряда при этом происходит за счет диссоциации гидроксильных групп. Для исследования были использованы образцы ГАП и Si-ГАП, имеющие степень замещения кремнием $x=0.1, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$ при значении $\text{pH}=9.5$.

Изменение ζ -потенциала поверхности кристаллов кальций-фосфатных соединений, образующихся в ходе синтеза наноразмерного гидроксиапатита, было выполнено на анализаторе Delsa Nano S (Beckman Coulter) с приставкой для автоматического титрования. В основе используемого прибором метода лежит так называемое явление электрофоретического светорассеяния или «лазерный доплеровский метод», базирующийся на уравнении Смолуховского:

$$\zeta = \frac{\eta}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} U,$$

где ε_0 и ε_r – диэлектрические постоянные вакуума и растворителя, соответственно; η – вязкость среды, U – подвижность частиц.

3. Результаты экспериментов. Изменение ζ -потенциала частиц в водной суспензии в ходе синтеза наноразмерного ГАП представлено на рис. 1. Обуславливать замену знака заряда поверхности дисперсных частиц в водной суспензии может изменение соотношения концентраций H_3O^+ и OH^- -ионов в водной среде. Традиционно именно они



рассматриваются в качестве потенциалопределяющих для частиц ГАП в водной среде. Но в данном случае это противоречит результатам эксперимента, поскольку в щелочной среде потенциал частиц оказывается положительным, приобретая положительное значение только после ИЭТ (рН=9.0).

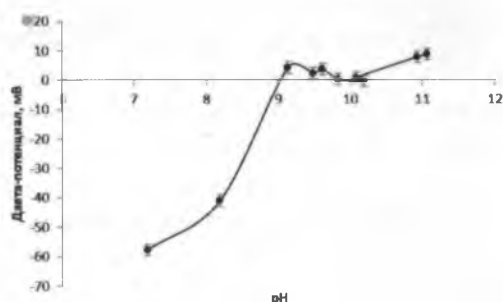


Рис. 1. Зависимость электрокинетического потенциала поверхности кальций-фосфатных соединений, образующихся в ходе синтеза наноразмерного гидроксилапатита от рН раствора.

Поэтому стоит учесть, что в процессе синтеза в исходном растворе гидроксида кальция ионы Ca^{2+} также могут связываться с отрицательно заряженной поверхностью гидратированной коллоидной частицы при значении $\text{pH} > \text{ИЭТ}$ (изоэлектрическая точка), нейтрализуя тем самым отрицательный заряд. При $\text{pH} < \text{ИЭТ}$ может наблюдаться противоположный эффект, так как такая система содержит отрицательно заряженные фосфат-ионы ($\text{H}_x\text{PO}_4^{(3-x)-}$), и связывание таких частиц с поверхностью приводит к отрицательному значению ζ -потенциала частиц ГАП. Модели строения двойного электрического слоя (ДЭС) частиц гидроксилапатита при различном значении рН показаны на рис. 2.

Стоит отметить, что с точки зрения склонности ГАП подвергаться растворению/рекристаллизации, весьма спорным является вопрос устойчивости структуры и состава двойного электрического слоя (ДЭС) частиц ГАП в процессе изменения рН. Высокая подвижность поверхностных ионов также обуславливает высокую электрическую проводимость, которая характерна для ГАП. Способность к ионному обмену апатита натуральной костной ткани является необходимым фактором осуществления процессов ремоделирования костной ткани. Вследствие старения костная ткань утрачивает свои ионообменные свойства. С другой стороны, вопреки высокой подвижности поверхностных ионов, для гидроксилапатита характерны низкие значения растворимости и медленный рост кристаллов даже в пересыщенной среде.

Это может означать поверхностную реорганизацию ионных слоев, которая обеспечивает изменение поверхностных зарядов с последующими изменениями в ионном окружении. ζ -потенциал кристаллов ГАП, структура и состав ДЭС, разумеется, во многом определяется физико-химическими условиями измерений и синтеза гидроксилапатита, что может объяснить существенные различия в значениях ИЭТ и поверхностного потенциала, имеющиеся в литературе. Помимо ионов ДЭС, окружающих частицы, ГАП в водной суспензии подвергается практически всем возможным механизмам, которые

приводят к заряду поверхности (адсорбция, ионизация, частичное растворение), что дополнительно увеличивает сложность физического воздействия.

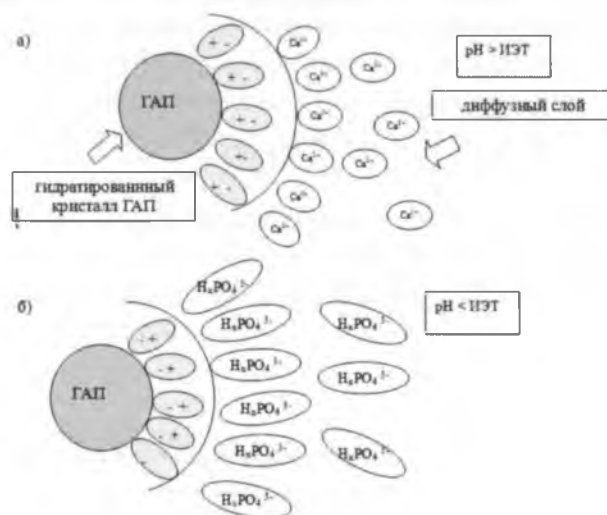


Рис. 2. Строение ДЭС кристаллов ГАП в зависимости от значения pH среды:

а) $\text{pH} > \text{ИЭТ}$; б) $\text{pH} < \text{ИЭТ}$.

На рис. 2 представлены результаты изменения дзета-потенциала коллоидных частиц Si-ГАП с различной степенью замещения. При увеличении степени замещения x в структуре Si-ГАП $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{SiO}_4)_x(\text{OH})_{2-x}$ происходит падение ζ -потенциала коллоидных частиц в водной суспензии вплоть до $-17,6$ мВ при $x = 1,5$, но увеличивается при дальнейшем росте x . Очевидно, это связано со смещением равновесия в ионообменных процессах в сторону обратной миграции силанольных групп из кристаллической решетки Si-ГАП.

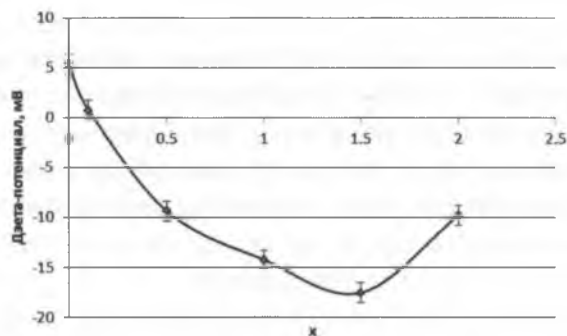


Рис. 3. Влияние степени замещения x фосфатных групп на силикат-ионы в кремний-замещенном гидроксилатапите $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{SiO}_4)_x(\text{OH})_{2-x}$.

Хорошо известно, что существенный эффект наличия SiO_4^{4-} -ионов в суспензионной среде на ζ -потенциал может быть объяснен только гипотезой о внедрении данных



ионов в кристаллическую решетку апатита. Однако, имеющий место интенсивный обмен ионами между частицами ГАП и раствором часто изменяет потенциал совершенно непредсказуемым образом. Этим можно объяснить тот факт, почему состав поверхности суспендированного ГАП отличается по сравнению с объемным материалом.

4. Заключение. Строение двойного электрического слоя гидроксилapatита в водной суспензии имеет динамичный характер, что определяется большим спектром физико-химических явлений происходящих в водной суспензии в ходе синтеза ГАП. Определяющую роль при этом имеет соотношение ионов $\text{Ca}^{2+}/\text{H}_x\text{PO}_4^{3-}$ и pH раствора. При этом происходит перезарядка коллоидных частиц. Изоэлектрическая точка для ГАП наблюдается при pH=9,0. При увеличении степени замещения x в структуре Si-ГАП $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{SiO}_4)_x(\text{OH})_{2-x}$ происходит падение ζ -потенциала коллоидных частиц в водной суспензии вплоть до $x = 1, 5$.

Литература

1. Carlisle E.M. Silicon: a possible factor in bone calcification // Science. – 1970. – 167. – P.279-280.
2. Carlisle E.M. In vivo requirement for silicon in articular cartilage and connective tissue formation in the chick // J. Nutr. – 1976. – 106. – P.478-484.
3. Волковняк Н.Н., Иванов М.Б., Колобов Ю.Р., Бузов А.А., Чув В.П. Патент 2342319 RU Способ формирования наноразмерного гидроксилapatита /- дата приоритета 14.08.2007; опубл. 30.07.2008.
4. Лазебная М.А., Колобов Ю.Р., Гребцова Е.А., Колобова Е.Г. Способ синтеза нанокристаллического анионзамещенного гидроксилapatита / НОУ-ХАУ №76 от 21.06.2012.

ELECTROKINETIC CHARACTERISTICS OF THE NATIVE AND SILICON-SUBSTITUTED HYDROXYAPATITE

*M.A. Garafutdinova, **Yu.R. Kolobov, **E.A. Grebtsova, **E.G. Kolobova

*Sakhalin State University,
Lenin St., 290, Yuzhno-Sakhalinsk, 693008, Russia, e-mail: lazebnayam@mail.ru

**Centre of nanostructural materials and nanotechnologies,
Koroleva St., 2ab, Belgorod, 308034, Russia, e-mail:
kolobov@bsu.edu.ru, grebtsova@bsu.edu.ru, kolobova@bsu.edu.ru

Abstract. The change of the electrokinetic potential of nano-sized colloidal particles of hydroxyapatite as well as the hypothesis about the structure of electric double layer in hydroxyapatite and its changing during the synthesis when pH changes are investigated. Isoelectric point at pH = 9,0 is determined. It has been shown that the introduction of SiO_4^{4-} -groups in hydroxyapatite crystal-lattice reduces zeta-potential of colloidal particles in aqueous suspension up to $x = 1, 5$.

Key words: electrokinetic potential, hydroxyapatite, silicon-substituted hydroxyapatite.